

УДК 537.311.33

ФЛУКТУАЦИИ ХВОСТОВ ПЛОТНОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В РАСПЛАВАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.С. Наумов

Аннотация

Проведен теоретический анализ строения ионных расплавов. Поскольку за неупорядоченную структуру ионного расплава ответственно случайное тепловое движение его атомов и молекул, установлена взаимосвязь флуктуаций в расположении заряженных частиц солевого расплава с флуктуациями электронных уровней его структурных частей. На основании электронных спектров поглощения расплавов галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) показано, что изменение формы края поглощения исследованных солевых расплавов на хвосте коэффициента поглощения связано с наличием пологого спектра флуктуирующих электронных уровней, простирающихся в запрещенную зону. В ряду расплавов ГЩМ значение коэффициента поглощения на хвостах спектральных кривых уменьшается от LiCl к CsCl и от LiI к LiJ.

Ключевые слова: флуктуации расположения, заряженные частицы, неупорядоченный расплав, флуктуации электронных состояний, хвост плотности состояний, коэффициент поглощения, взаимосвязь с флуктуирующими электронными уровнями.

Введение

Структурный беспорядок часто возникает при плавлении кристаллов и переходе их в расплавленное состояние со случайным расположением атомов при неизменном химическом составе. Такой беспорядок типичен как для ионных расплавов, так и некристаллических твердых тел, которые характеризуются преимущественно валентным типом межатомной связи. В этом случае для одноэлектронного уравнения Шредингера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\{\mathbf{R}_i\}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r})$$

характерно то, что потенциалы $V(\mathbf{r})$ всех атомов одинаковы, но центрированы в точках со случайными радиус-векторами \mathbf{R}_i .

В случае полностью некоррелированного расположения атомов $g(R) = 0$ при $R \leq R_0$ и $g(R) = 1$ при $R > R_0$, где $g(R)$ – радиальная функция распределения (как, например, для атомов, рассматриваемых в модели жестких сфер). В расплавленном веществе масштаб ближнего (локального) порядка определяется как расстояние R , за пределами которого функция $g(R)$ становится практически равной единице, а сам ближний порядок распространяется на две координационные сферы, то есть на расстояние $\sim R_0$. Из-за случайного расположения атомов радиусы более далеких координационных сфер и число атомов в них флуктуируют тем сильнее, чем больше номер сферы; это выражается в размытии соответствующих пиков функции $g(R)$. В некристаллических веществах ближний порядок обычно охватывает не более чем 2–3 координационных сферы [1, 2].

Уравнения движения частиц и волн в случайно неупорядоченных системах являются стохастическими, так как они определяются случайным расположением атомов. При этом точное решение уравнения Шредингера для неупорядоченных частиц даже в одноэлектронном приближении оказывается невозможным. В дальнейшем обсуждении мы будем использовать эквивалентную, но более простую и практичную формулировку вероятностных задач на основе уравнений движения в разностной форме. Такие уравнения содержат случайные параметры, которые имеют ясный физический смысл и определяются соответствующим статистическим распределением, что удобно для численного моделирования. Разностные уравнения движения имеют сходную форму как для классических (колебания атомов), так и квантовых (движение электронов) задач. Это позволяет анализировать свойства различных элементарных возбуждений в неупорядоченной системе с единых позиций и выделять те их особенности, которые не связаны с типом механики микро-частиц. Анализ широкого круга задач, связанных с электрическими, оптическими свойствами расплавленных солей, показал, что простые модели их строения неприменимы для объяснения этих свойств.

В жидком расплавленном состоянии могут редко встречаться большие флуктуации ближнего порядка, создающие, в свою очередь, достаточно сильные локальные флуктуации состояний электронов. Однако число малых отклонений в сторону меньших расстояний может быть достаточно велико, и максимум функции распределения может быть смещен в сторону меньших расстояний от среднего значения, а со стороны больших расстояний функция распределения может иметь длинный хвост, так как число отклонений в сторону больших расстояний сравнительно мало. В неупорядоченных расплавах галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) местные смещения атомов не вызывают возбуждения локальных уровней, которые можно ожидать в случае сравнительно редких, но значительных смещений атомов и образования характерных для жидкости полостей, вызывающих сильный возмущающий потенциал. Флуктуации локальных уровней могут привести к изменению двух типов потенциала. Первый и наиболее существенный из них – смещение положений максимумов и минимумов потенциала взаимодействия. Второй тип искажения потенциала – изменение величин его максимумов и минимумов – может быть легко учтен с помощью приближенных методов.

Цель настоящей работы – исследование влияния флуктуаций в расположении частиц ионного расплава на флуктуации электронных плотностей состояний и объяснение спектра электронных состояний и оптических переходов в таких неупорядоченных системах (определение зависимости показателя поглощения от длины волны).

При исследовании природы расплавленных солей приходится сталкиваться с рядом фундаментальных трудностей. Во-первых, частицы солевого расплава несут на себе электрический заряд и их взаимодействие определяется в основном электростатическими силами, во-вторых, эти вещества являются типичными представителями класса веществ с неупорядоченной структурой. Ввиду хорошей изученности соединений ГЩМ в газообразном и твердом состояниях [3, 4] расплавы этих солей особенно удобны для проверки тех или иных моделей строения неупорядоченных веществ при высокой температуре.

1. Флуктуации плотности и волновые уравнения возбужденных состояний в неупорядоченном расплаве

В случае неупорядоченного расплава ГЩМ наряду с флуктуациями катионов щелочного металла определяющим является флуктуационный потенциал электронных состояний валентной зоны, образованной анионами галогена. В настоящей

работе, отталкиваясь от одномерной модели – цепочки периодически расположенных атомов с зонной структурой их электронного спектра – проведено теоретическое доказательство того, что при переходе к расплаву и нарушении дальнего порядка в расположении ионов флуктуации потенциала приносят в уравнение Шредингера возмущающие члены, которые не уничтожают зонного характера спектра щелочно-галогидного соединения, а лишь немного смещают зоны.

1.1. Определение плотности состояний в однозонной модели. Будем считать макроскопический объем V солевого расплава, состоящим из N узлов случайно расположенных ионов двух сортов A (A – Li, Na, K, Rb, Cs) и B (B – F, Cl, Br, I).

Средние числа ионов A и B в объеме V равны соответственно $N_A = cN$ и $N_B = (1-c)N$, где c – концентрация иона A . Однозонный гамильтониан уравнения Шредингера этой системы можно записать в виде

$$H = - \sum_{n,m} \Psi_n W_n (\Psi_{n+m} - \Psi_n) + \sum_n E_n \Psi_n^2, \quad (1)$$

где Ψ_n будем считать вещественными. Недиagonalные матричные элементы W_m будем считать одинаковыми для ионов обоих сортов, а диагональный матричный элемент E_n принимает значение E_A , если узел занят ионом A , и E_B – в противоположном случае. В предельных случаях ($c = 0$ и 1) гамильтониан (1) сводится к гамильтониану совершенного кристалла ГЦМ. При этом все E_n заменяются на $E_n = E_A$ или E_B .

Положение дна электронных состояний запрещенной зоны E_G солевого расплава в приближении виртуального кристалла связано со средним значением E_n в узле

$$\langle E \rangle_G = cE_A + (1-c)E_B. \quad (2)$$

Энергия ω отсчитывается от положения дна зоны E_G , причем $\omega > 0$ для локализованных состояний, тогда диагональные матричные элементы можно представить как

$$\Delta_n = E_n + E_G, \quad (3)$$

где величина Δ_n зависит от локальной концентрации частиц в расплаве.

Задача вычисления собственных функций и собственных значений гамильтониана расплава при неупорядоченном расположении ионов двух сортов является линейной, и решение ее получается в результате диагонализации матрицы ранга N , каждая строка которой выглядит как [5]

$$\omega_\lambda \varphi_\lambda^\Delta(n) + \sum_m (H_{nm}^0 - \Delta_n \delta_{nm}) \varphi_\lambda^\Delta(m) = 0. \quad (4)$$

Обозначим собственное значение уравнения (4) для фиксированного набора Δ_n как ω_λ^Δ . Функции для собственных состояний всегда могут быть выбраны нормированными на единицу. Спектр неупорядоченной системы находится как результат усреднения по всем возможным вариантам заполнения узлов. Это приводит к выражению для полной усредненной плотности состояний в виде суммы по всем типам состояний λ и всем реализациям Δ_n с учетом их веса P_Δ [5]

$$\rho(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{\Delta} P_{\Delta} \sum_{\lambda} d\tau \sum_n |\varphi_\lambda^\Delta(n)|^2 \exp(-i[\omega + H^0 - \Delta]_{\lambda\lambda}\tau). \quad (5)$$

Полученное выражение можно считать определением плотности состояний неупорядоченной системы, описываемой гамильтонианом (1), двухкомпонентного расплава $A_c B_{1-c}$.

1.2. Приближенное описание плотности состояний неупорядоченной системы $\rho(\omega)$. Для описания зависимости $\rho(\omega)$ в окрестности порога подвижности предположим, что в нулевом приближении все состояния с энергией локализации ω_j , превышающей некоторую энергию ω_0 , можно считать локализованными и достаточно изолированными друг от друга. Величину ω_0 , измеряемую относительно E_G , выбираем таким образом, чтобы полное число состояний с энергией, превышающей это значение,

$$N(\omega_0) = \int_{\omega_0}^{E_t} \rho(\omega) d\omega, \quad (6)$$

где E_t – граница Лифшица для неупорядоченного вещества, удовлетворяло бы условию [6]

$$N(\omega_0)a^2 \ll 1. \quad (7)$$

Здесь $a \approx \sqrt{\hbar^2/(2M\omega_0)}$ определяет характерную длину экспоненциального спада волновой функции изолированной ямы за пределами ямы. В тех случаях, когда размер потенциальной ямы оказывается сравнимым с этой величиной, для оценки размера состояния необходимо использовать сумму радиуса ямы и a [7].

Величина ω_0 в дальнейшем рассмотрении играет роль верхней границы области применимости теории и важного ее параметра, который будет использоваться для варьирования зависимости $\rho(\omega)$ в окрестности порога подвижности. Значение ω_0 и положение порога подвижности ω_{ME} оказываются величинами одного порядка, и обе они заметно больше урбаховского параметра ε_U , который определяет экспоненциальный закон убывания плотности локализованных состояний в области энергий, превышающих ω_{ME} [8].

Функция $\varphi_{tr}(r)$ находится в результате решения уравнения

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \omega - U_{tr}(r) \right\} \varphi_{tr}(r) = 0. \quad (8)$$

Используемый в [8] и настоящей работе подход предполагает, что локализация происходит в односвязных областях, где потенциальные ямы, в которых образуется локализованное состояние, можно рассматривать как области, в пределах которых возможно классическое прохождение частицы, имеющей полную энергию ω .

Поскольку в рассматриваемой задаче потенциальные ямы образуются за счет короткодействующего потенциала, область, ограниченная условием (8), охватывает практически всю потенциальную яму. Тот факт, что рассматриваемый ион определен однозначно и представляет собой наиболее вероятную конфигурацию, приводящую к локализации, допускает однозначный выбор пробной волновой функции в вариационной задаче. Для получения абсолютной величины плотности состояний необходимо учесть с максимальной точностью все возможные типы потенциальных ям, приводящих к образованию локализованного состояния [8].

2. Флуктуационные состояния в неупорядоченном расплаве ГЦМ

Изучение образования флуктуаций плотности состояний может быть произведено с помощью метода молекулярной динамики или в рамках псевдопотенциальной модели. При этом может быть использован кулоновский потенциал, действие

которого ограничено несколькими межионными расстояниями, что позволяет использовать при моделировании сравнительно небольшое количество частиц (порядка нескольких десятков или сотен).

В частности, здесь можно предположить, что образование флуктуации происходит в два этапа. На первом короткоживущая флуктуация формируется в результате теплового слабо возбужденного состояния электрона иона. В дальнейшем она может, взаимодействуя с ионным окружением, относительно медленно терять часть энергии и перейти в спонтанно-связанное флуктуирующее состояние. Этот процесс потери энергии, в отличие от дебаевского взаимодействия, обусловлен флуктуациями микрополей, связанных с коллективными процессами в расплаве, причем с увеличением неупорядоченности структуры расплава их роль будет возрастать. Уменьшение частоты флуктуаций при слабой неупорядоченности в расплаве обусловлена прежде всего быстрым уменьшением времени жизни слабосвязанных флуктуаций. Подобный механизм уменьшения частоты флуктуаций рассматривается в неидеальной плазме [9–11]. Полученные нами результаты качественно согласуются с результатами молекулярно-динамического моделирования солевых расплавов [12, 13], что говорит в пользу правильности такой интерпретации.

В этом случае, используя подход [11], при плавлении ГЩМ и малой степени разупорядоченности ионов солевого расплава значение параметра неидеальности Γ будет соответствовать условиям слабо деформированных кристаллов ГЩМ (вплоть до $\Gamma = 0.5$ для расплавов с зарядом ионов $Z = 1$) при незначительной зависимости от степени неидеальности кристалла. При большой степени разупорядоченности будет наблюдаться снижение коэффициента флуктуации по закону, близкому к экспоненциальному. В общем случае на показатель этой зависимости очень существенное влияние должен был бы оказывать заряд ионов расплава. Однако при плавлении кристалла в области достаточно высокой степени неидеальности структуры имеет место соотношение:

$$C \approx e^{-\mu(\Gamma)Z}, \quad (9)$$

где $\mu(\Gamma)$ – некоторая функция, зависящая от степени неидеальности Γ , но не зависящая от заряда иона. С ростом степени разупорядоченности расплава зависимость коэффициента флуктуации имеет характер, близкий к экспоненциальному с коэффициентом в показателе экспоненты, существенно зависящим от степени разупорядоченности расплава. Тогда в области высокой разупорядоченности коэффициент флуктуации C определяется равенством

$$C = A(Z) e^{-\lambda(Z)\Gamma}, \quad (10)$$

где $A(Z)$, $\lambda(Z)$ – некоторые функции, зависящие от заряда иона Z , но не зависящие от Γ .

На основании (9) и (10) получим аппроксимацию для степени флуктуации в сильно разупорядоченном расплаве. Для этого коэффициент $A(Z)$ представим как

$$A(Z) = e^{\alpha(Z)}. \quad (11)$$

С учетом (10) и (11) выражение для C примет вид

$$C = C_0 e^{\alpha(Z)} e^{-\lambda(Z)\Gamma}, \quad (12)$$

где C_0 – коэффициент флуктуации для упорядоченного щелочно-галогидного кристалла, равный единице.

Тогда величину флуктуации в сильно неупорядоченной системе можно описать соотношением

$$K = K_0 Z^3 \Gamma^{9/2} e^{\alpha Z} e^{-\lambda_0 \Gamma} e^{-\lambda_1 Z \Gamma}, \quad (13)$$

где K_0 , λ_0 , λ_1 – некоторые постоянные.

Молекулярно-динамический расчет дает $K_0 = 0.12$, $\alpha = 0$, $\lambda_0 = 1.2$, $\lambda_1 = 2.5$. Таким образом, согласно соотношению (13) можно выделить два разных эффекта, приводящих к появлению флуктуации в неупорядоченной системе. Первый обусловлен перекрыванием кулоновских потенциальных ям, образуемых соседними ионами. Учет этого эффекта в уравнении (13) определяется через коэффициент электрон-ионной неидеальности в виде $\Gamma_{ei} = Z\Gamma$ и оказывает влияние на степень флуктуации электронных уровней, что приводит к образованию в этой области слабозаселенных делокализованных электронных состояний. Влияние второго эффекта на появление флуктуаций обусловлено взаимодействием в электронной подсистеме и учитывается в уравнении (13) через коэффициент электронной неидеальности Γ . Влияние этого взаимодействия на электронную подсистему обусловлено, вероятно, сильными флуктуациями высоко лежащих электронных уровней, что приводит к возникновению в этой области делокализованных состояний.

Сформулируем теперь задачу о движении электрона в случайном силовом поле, создаваемом неупорядоченной системой ионных остовов, например расплава ГЦМ (атомов, из которых удален или присоединен валентный электрон). Для нахождения значений энергии и собственных функций электрона используем приближение сильной связи [14]. Последнее предполагает, что каждый электрон принадлежит определенному атому, а его взаимодействие с другими атомами учитывается через слабое перекрывание волновых функций. Пусть известно решение стационарного уравнения Шредингера для электрона в изолированном j -м атоме

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_j(\mathbf{r}) \right\} \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}). \quad (14)$$

(нулевое приближение). Здесь индекс j учитывает полный набор квантовых чисел задачи. Для простоты ограничимся однозонным приближением, когда используется уравнение (2) только для одного квантового уровня (расстояние по энергии до других уровней значительно больше, чем энергетический масштаб задачи).

В одноэлектронном приближении волновую функцию электрона, движущегося в поле многих атомных центров, определим из нестационарного уравнения Шредингера $\Psi(\mathbf{r}, t)$

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_j V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right\} \Psi(\mathbf{r}, t). \quad (15)$$

В соответствии с уравнением (1) в уравнении (15) $V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$ – потенциальная энергия электрона в поле j -го атома с центром в точке \mathbf{R}_j . Волновую функцию ищем в виде линейной комбинации атомных орбиталей $\varphi_j(\mathbf{r})$ из (1), то есть

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum C_j(t) \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j), \quad (16)$$

где предстоит определить коэффициенты C_j . Подставив (16) в (15) и учитывая (14), получаем уравнение

$$\sum_k \left\{ i \hbar \frac{d}{dt} C_k(t) - \left[E_k + \sum_{j(\neq k)} V_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right] C_k(t) \right\} \varphi_k(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) = 0.$$

Умножим это уравнение на функцию $\varphi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j)$ и проинтегрируем по пространству. При этом учитываем интеграл перекрывания в нулевом приближении

$$\int d^2r \varphi_i^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) \varphi_k(\mathbf{r}-\mathbf{R}_k) = \delta_{ik},$$

и

$$\sum_k C_k \sum_{j(\neq k)} \int d^2r \varphi_i^*(\mathbf{r}-\mathbf{R}_i) V_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}_j) \varphi_k(\mathbf{r}-\mathbf{R}_k) = \sum_{j(\neq k)} V_{jk} C_k.$$

В результате этих преобразований получаем уравнение

$$i \hbar \frac{d}{dt} C_i(t) = E_i C_i(t) + \sum_{j(\neq i)} V_{ij} C_j(t).$$

Для того чтобы вычислить какую-либо наблюдаемую физическую величину, требуется сначала вычислить ее для различных реализаций неупорядоченной системы из некоторого ансамбля. В данном случае реализация неупорядоченной системы определяется выбором конкретных значений случайных параметров.

Как пример использования данного подхода опишем алгоритм численного моделирования плотности состояний с учетом поправки [7, 15]

$$g(E) = (1/\Omega) \cdot \Delta N \cdot E/\Delta E. \quad (17)$$

Эта величина определяет рассчитанное на единицу объема число состояний ΔN , уровни которых попадают в интервал энергий от E до $E + \Delta E$. Она нормируется условием

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(E) dE = \frac{N}{\Omega}, \quad (18)$$

где N – полное число собственных состояний (с данным спином) в системе объема Ω . Под плотностью состояний макроскопической системы понимается предел выражения (17) при $\Omega \rightarrow \infty$ и $N/\Omega = \text{const}$.

Зададим значения случайных параметров для некоторой неупорядоченной системы и найдем набор собственных чисел $E_n(i)$ (здесь $n = 1, 2, \dots, N$, причем $N \gg 1$). Этот набор распределим по энергетическим интервалам шириной ΔE и выразим число состояний с энергиями, лежащими в каждом интервале (между E и $E + \Delta E$), в виде $g_i(E)$. Повторив такие вычисления Q раз для различных реализаций системы, найдем среднее по всем

$$\frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Q g_i(E).$$

Полученное значение будет тем ближе к средней плотности состояний $\langle g(E) \rangle$ макроскопической неупорядоченной системы, чем больше число атомов в системе и больше число «испытаний» Q [5]. Значение числа «испытаний» Q для некоторой неупорядоченной системы должно быть, как и N , много больше единицы, то есть $Q \gg 1$, и будет определяться с желаемой точностью определения степени неупорядоченности.

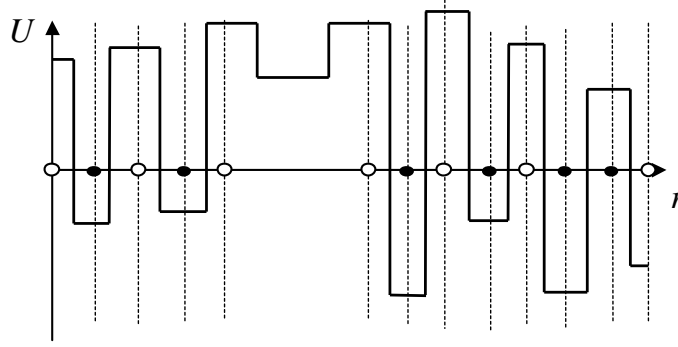


Рис. 1. Модель неупорядоченной одномерной структуры расплава NaCl с набором случайных потенциальных ям: \bullet – Na^+ ; \circ – Cl^-

3. Условия образования уровня энергии в квантовых ямах различной размерности

Удобной электронной моделью неупорядоченной системы может быть набор случайных потенциальных ям (рис. 1). Поэтому важно знать особенности локализации (образования связанного состояния) частицы для простейших моделей ям. Рассмотрим результаты решения уравнения Шредингера для электрона в потенциальных ямах разной размерности при условии, что волновая функция и ее нормальная производная непрерывны на границе ямы. В l -мерной яме движение частицы квантуется в l направлениях, а в остальных $3 - l$ направлениях ее движение квазисвободно, причем для простоты импульс этого движения далее будем считать равным нулю. Задача заключается в том, чтобы для симметричных потенциальных ям размерности l с глубиной $V_0 > 0$ и шириной l оценить энергию связи $|E_0|$ и размер волновой функции частицы в основном состоянии, для которого уровень энергии имеет наименьшее значение из всех возможных.

Нас будет интересовать трехмерная (сферическая) потенциальная яма, которая задается в сферических координатах условиями

$$V(r) = \begin{cases} -V_0, & r < b_0 \\ 0, & r > b_0. \end{cases} \quad (19)$$

В центрально-симметричном поле волновые функции имеют вид $\Psi = Y_{LM}(\theta, \varphi)\chi(r)$.

Для основного состояния $L = M = 0$ уравнение Шредингера

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2d}{r dr} \right) + V_r \right\} \Psi_0(r) = E\Psi_0(r).$$

с потенциалом (18) дает решение в виде s -функции

$$\Psi_0(r) \sim \frac{1}{r} \exp \left(\sqrt{2m|E_0|} \frac{r}{\hbar} \right),$$

где $r > l$. При очень малой глубине V_0 трехмерной потенциальной ямы частица не связывается ямой [9]. При увеличении V_0 первый уровень с отрицательной энергией (основное состояние) появляется при $\xi > \pi^2/8$, когда глубина ямы V_0 превысит

значение $\bar{V}_0 = (\pi\hbar)^2/(8ml^2)$, тем большее, чем меньше радиус ямы l . При $0 < (V_0 - \bar{V}_0)/\bar{V}_0 \ll 1$ имеем [9]:

$$\frac{|E_0|}{V_0} \sim \frac{\pi^2}{16} \left(\frac{V_0}{\bar{V}_0} - 1 \right)^2$$

При этом радиус $a = \hbar\sqrt{2m|E_0|}$ связанного состояния велик по сравнению с радиусом ямы: $a/b = \bar{V}_0/(V_0 - \bar{V}_0) > 1$.

4. Локализация в модели одинаковых центров, расположенных случайно

4.1. Локализованное состояние электрона в поле потенциальной энергии. Теперь рассмотрим локализацию электронов для модели многих одинаковых потенциальных ям, расположенных случайно. Ямы будут соответствовать нарушениям кристаллической структуры, образующимся, например, при плавлении. Такая модель, исследованная И.М. Лифшицем [6], соответствует одинаковым уровням энергии $E_j = -|E_0|$, но разным энергетическим интегралам перекрытия V_{jk} . Одноэлектронное уравнение Шредингера имеет вид:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \sum_j V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \right\} \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}).$$

Здесь $V(\mathbf{r})$ – потенциал изолированной ямы с характерным размером l , \mathbf{R}_j – случайный радиус-вектор центра j -й ямы, m – эффективная масса электрона.

Предположим, что уравнение (19) в приближении изолированной ямы (18) определяет связанное состояние электрона, имеющее энергию и радиус волновой функции a , причем $b \ll a \ll N^{-1/3}$, где $N^{-1/3}$ – среднее расстояние между ямами, N – их концентрация (число ям в единице объема), а b задается условиями уравнения (18). Условие $b \ll a$ означает, что волновая функция $\Psi(\mathbf{r})$ мало меняется в пределах области действия потенциала $V(\mathbf{r})$. Поэтому в уравнении (8) принимаем

$$V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\Psi(\mathbf{r}) \cong V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)\Psi_j,$$

где $\Psi_j = \Psi(\mathbf{R}_j)$, а второе условие $a \ll N^{-1/3}$ означает, что волновые функции отдельных центров перекрываются слабо.

Электронное состояние, принадлежащее трем ямам, может возникнуть, если выполнено условие $R_{12} = R_{23}$. Однако постоянные взаимодействия $\lambda \exp(R_{ij}/a)$ экспоненциально зависят от расстояний между ямами R_{ij} . Поэтому достаточно изменить межъямное расстояние $R_{23} \sim N^{-1/3}$ на малую величину порядка $a \ll N^{-1/3}$, чтобы действие изменилось в e раз и третья яма вышла из резонанса с первыми двумя. Таким образом, при больших средних расстояниях между ямами резонансное взаимодействие трех или более ям является маловероятным событием. Тщательный анализ [16, 17] показывает, что если $a \ll N^{-1/3}$, то энергетический спектр состоит в основном из синглетов $\varepsilon = 0$ и дублетов, уширенных из-за флуктуаций межъямных расстояний. При этом плотность электронных состояний $g(\varepsilon)$ как функция $\varepsilon = E + |E_0|$ имеет вид экспоненциально спадающего хвоста электронных состояний, определяемых из электронных спектров поглощения солевых расплавов, показанный на рис. 2, а расстояние между максимумами электронных состояний $\Delta \sim \lambda N^{-1/3} \exp[-1/(N^{-1/3}a)]$ определяется средним расстоянием между ямами $N^{-1/3}$. Уровни с очень малыми ε соответствуют области

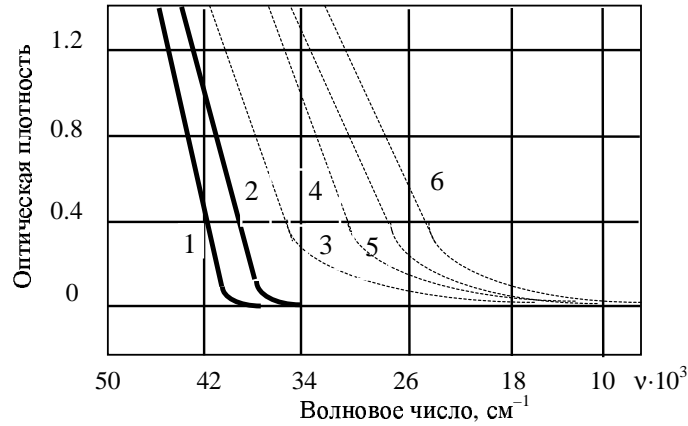


Рис. 2. Электронные спектры поглощения расплавов галогенидов щелочных металлов: 1 – LiCl (953 K); 2 – CsCl (953 K); 3 – LiBr (873 K); 4 – RbBr (773 K); 5 – LiI (923 K); 6 – CsI (923 K)

разрежения, в которых ямы удалены друг от друга на расстояния, большие по сравнению с $N^{-1/3}$. Уровни с $|\varepsilon| \gg \Delta$ относятся к ямам, расположенным максимально близко друг к другу (на расстояниях, малых по сравнению с $N^{-1/3}$). Подчеркнем, что все сделанные выше выводы о локализации состояний являются следствием условия $N \ll a^{-3}$. При увеличении концентрации ям должен произойти переход к делокализованным состояниям, когда расстояние между ямами $N^{-1/3}$ уменьшается до размера a волновой функции.

Рассмотренные выше механизмы локализации квантовых частиц связаны с образованием потенциальной ямы того или иного вида. Локализованное состояние характеризуется тем, что его волновая функция на большом расстоянии от некоторого центра \mathbf{r}_0 убывает асимптотически по экспоненциальному закону: $\Psi(\mathbf{r}) \sim \exp(-|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|/a)$, где a – радиус локализации. Энергия связи $|E_0|$ и радиус a волновой функции частицы в локализованном состоянии удовлетворяют универсальному соотношению $a \approx \hbar \sqrt{2m|E_0|}$ независимо от природы возмущения и размерности системы. Возникновение локализованных состояний при нарушении периодичности системы характерно как для систем, подчиняющихся законам квантовой механики, так и для классических.

4.2. Случайное поле потенциальной энергии электрона. Физические явления в макроскопических неупорядоченных системах описываются с помощью случайных полей [16, 18]. Случайное поле не является однозначной функцией радиуса-вектора \mathbf{r} , а в любой заданной точке представляет собой случайную величину, которая может принимать и случайные значения. При этом говорят только о плотности состояний того или иного значения. В случае системы, однородной в среднем, эта плотность состояний одинакова для всех точек пространства. Уравнение, в которое входит случайное поле, становится стохастическим, а вычисляемые на его основе физические величины – случайными.

Свойства вещественных случайных полей проиллюстрируем на примере потенциала одноэлектронного уравнения Шредингера:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) - E \right\} \Psi(\mathbf{r}) = 0.$$

В общем случае потенциальная энергия электрона $U + V$ включает в себя регулярный $U(\mathbf{r})$ и случайный $V(\mathbf{r})$ вклады. Случайное поле потенциальной энергии $V(\mathbf{r})$ можно выбрать так, что $\langle V(\mathbf{r}) \rangle = 0$, где угловые скобки обозначают статистическое усреднение по ансамблю реализаций случайного потенциала $\{V(\mathbf{r})\}$, то есть по всем реализациям поля $V(\mathbf{r})$ в макроскопической неупорядоченной системе. С физической точки зрения случайные функции $V(\mathbf{r})$ удовлетворяют следующему требованию: усреднение по любым двум достаточно удаленным друг от друга макроскопическим областям распадается на независимые усреднения по каждой из них. Это свойство означает статистическую независимость макроскопических областей системы, находящихся на больших расстояниях друг от друга.

4.3. Статистические свойства неупорядоченных систем и самоусредняемость. Хотя разные неупорядоченные материалы могут обладать различными физическими свойствами, принципы теории всех неупорядоченных конденсированных систем в общем сходны. Если задачей теории является вычисление средних значений наблюдаемых величин, которые нужно сравнивать с опытом, то в макроскопическом опыте обычно имеют дело с аддитивными физическими величинами F_Ω , которые возрастают пропорционально объему Ω системы (числу частиц в ней). К удельным аддитивным величинам относятся плотность состояний и кинетические коэффициенты (коэффициенты переноса).

Физически возникновение самоусредняемости [5] связано с описанными выше особенностями макроскопического опыта. Это означает, что случайная величина F_i в подобъеме Ω_i может принимать любые значения независимо от величин в других подобъемах Ω_j . В случае достаточно большого числа подобъемов ($\Omega/\Omega_i \gg 1$) формула

$$\frac{F_\Omega}{\Omega} = \frac{\sum_i F_i}{\Omega} = \sum_i \frac{F_i}{\Omega_i} \frac{\Omega_i}{\Omega} = \sum_j \frac{F_j}{\Omega_j} w_j.$$

определяет среднее значение величины F_Ω/Ω . Здесь отношение Ω_j/Ω определяет относительный объем части образца, где реализовано значение F_j/Ω_j случайной величины. Таким образом, можно считать, что плотность состояний выражает средний по образцу спектр энергии E собственных состояний. Функция $g(E)$ не несет никакой информации о структуре самих состояний в системе, в частности о том, являются ли эти состояния локализованными или делокализованными.

5. Связь параметров модели с экспериментальными данными

5.1. Спектральная плотность (коэффициент поглощения). Как известно, в случае идеального кристалла оптическое поглощение в области основного состояния электрона описывается его спектральной плотностью, которая записывается в виде

$$\alpha_{1s}(\omega) = \frac{v_0}{\pi} |\psi_{1s}(r=0)|^2 \text{Im } G_{00}(\omega - E_{1s} - i\delta), \quad (20)$$

где

$$G_{kk}(\omega - E_{1s}) = \frac{1}{\omega - \frac{\hbar^2}{2M}k^2 - E_{1s} - i\delta}.$$

Здесь E_{1s} и $\psi_{1s}(r=0)$ – собственное значение и собственная функция основного состояния электрона. При условии, что боровский радиус электрона существенно больше радиуса локализации, мы приходим к аналогичному выражению, но с той разницей, что в этом случае E_{1s} и $\psi_{1s}(r=0)$ представляют собой собственные значения и собственные функции кулоновского спектра электрона.

В области локализованных состояний, когда выполняется условие (7), эти функции представляют собой мнимую и вещественную части матрицы рассеяния [19, 20], усредненной по конфигурации. Если в каждой флуктуационной яме образуется лишь одно локализованное состояние, соотношение между $\tau_{kk}(\omega)$ и $\rho(\omega)$ имеет вид [5]

$$\tau_{kk}(\omega) = \frac{6v_0}{\pi^3} \Delta^2 \sqrt{\omega/\Delta} \left(\frac{E_{cr}}{\Delta} \right)^{3/2} |I_1(\mathbf{k})|^2 \rho(\omega), \quad (21)$$

где зависимость $\rho(\omega)$ дается соотношением (5), а коэффициент пропорциональности находится как

$$I_1(\mathbf{k}) = \left(\frac{2M\omega}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\mathbf{r} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \varphi_{tr}(\mathbf{r}), \quad (22)$$

а с учетом (5) при $k = 0$

$$\int d^3\mathbf{r} \varphi_{tr}(\mathbf{r}) = \frac{\Delta}{\omega} \int d^3\mathbf{r} \varphi_{tr}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}), \quad (23)$$

поскольку $\rho(\mathbf{r})$ описывает конфигурацию флуктуационной ямы и может быть связано с $\varphi_{tr}(\mathbf{r})$ уравнением движения (8).

Значительно более сложной задачей является нахождение функции $\Delta_{kk}(\omega)$, поскольку для этого необходимо знать $\tau_{kk}(\omega)$ в широкой области спектра, после чего функция $\Delta_{kk}(\omega)$ может быть вычислена при помощи дисперсионного соотношения. В отличие от $\tau_{kk}(\omega)$, которая в области $\omega > \omega_0$ изменяется по экспоненциальному закону, вещественная часть матрицы рассеяния $\Delta_{kk}(\omega)$ убывает с ростом ω медленно, по степенному закону, стремясь в пределе больших ω к нулю как $1/\omega$. Поэтому для приближенного описания спектральной плотности в относительно узкой области энергий в окрестности ее максимума можно заменить $\Delta_{kk}(\omega)$ на постоянную величину Δ_{kk}^0 , где Δ_{kk}^0 выбирается таким образом, чтобы совместить положения экспериментального и теоретического краев полосы поглощения ω_{\max} [9]. Выражение (20) позволяет описать контур полосы поглощения в области $\omega \geq \omega_0$, то есть основную часть полосы поглощения.

5.2. Параметры, определяющие выполнение правила Урбаха. Основными параметрами задачи, которые определяют урбаховские наклоны полосы основного состояния электрона, являются Δ и Δ/E_{cr} и величина p_c . Экспериментальные значения урбаховских наклонов были получены из измерений коэффициентов поглощения. Данные о положении полос оценивались по результатам экспериментальных измерений [8]. Дополнительный параметр ω_0 влияет на форму полосы основного состояния электрона в области ее коротковолнового крыла. Из возможных значений ω_0 , которые удовлетворяют условию (8), выбирались те, которые приводили к форме коротковолнового крыла полос, наиболее близко соответствовавшей экспериментальным данным.

Анализ положения края полосы поглощения [21, 22] показал, что зависимость сдвига края полосы включает в себя линейное слагаемое и нелинейную составляющую, которая носит название прогиба дна зоны [9] и имеет вид $bc(1 - c)$. С учетом этого положение дна зоны можно записать в виде

$$E_G = \langle E \rangle_G - bc(1 - c).$$

В рассматриваемой модели нелинейный вклад может быть найден как первая поправка к положению дна зоны за счет рассеяния на одноузельных флуктуациях.

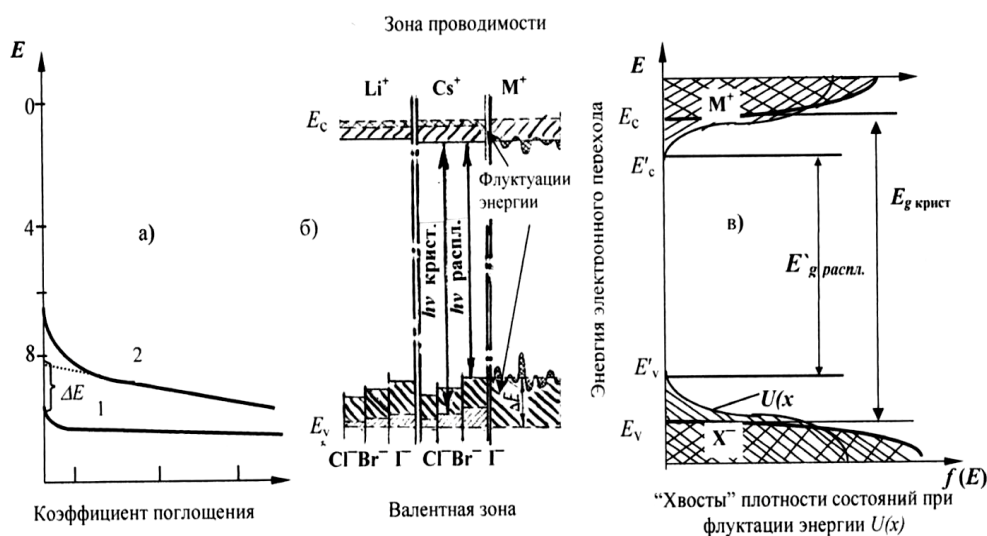


Рис. 3. Схема уровней энергии и плотности электронных состояний в кристаллах и расплавах галогенидов щелочных металлов: а) электронные спектры фундаментальной полосы поглощения кристалла (1) и расплава (2) NaCl; б) энергетические уровни в кристаллах и расплавах; в) плотность электронных состояний в щелочно-галогенидном кристалле и образование «хвостов» плотности состояния при флуктуации энергии $U(x)$ в расплаве

Такой подход, однако, не обеспечивает для расплавов количественного описания прогиба. Современная теория, приводящая к количественному согласию прогибов запрещенных зон неупорядоченных систем, которые включают вклады двух зон [7], требует весьма совершенных моделей и значительных по объему вычислений. Будем считать величину b параметром теории и примем для нее значение, найденное в [7, 22] из экспериментальных данных. Как было показано в [22], зависимость сдвига края полосы поглощения включает в себя и нелинейную несимметричную относительно точки $s = 0.5$ составляющую. Параметр Δ_{00}^0 определяет положение полосы относительно края запрещенной зоны, найденного с учетом симметричного ее прогиба, и представляет собой несимметричную составляющую прогиба. Положения полос края поглощения расплавов ГЩМ приведены на рис. 2, а распределение плотности основного состояния электронов – на рис. 3.

Для качественного описания локализованных состояний в расплавах ГЩМ удобно использовать представление теории сильной связи. Этот подход предполагает, что все состояния с энергией локализации ω_j , превышающей энергию ω_0 , можно считать в нулевом приближении локализованными и изолированными друг от друга и описывать волновой функцией вида $\varphi_\omega(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$, принадлежащей потенциальной яме с центром в точке \mathbf{r} .

5.3. Время жизни локализованных состояний. Рассмотрим простейшую из возможных ситуаций, считая, что полное время жизни равно существованию местной конфигурации атомов около положения равновесия и не зависит от энергии локализации.

В жидкостях тепловые движения атомов совершают по существу как колебания (флуктуации) около одного равновесного состояния, так и перескок в другое равновесное положение, отстоящее на расстоянии δ порядка атомных размеров. Вероятность перескока атома из одного состояния в другое определяется по закону

Больцмана как $\exp[-(W/k_B T)]$, и, следовательно, время существования местной конфигурации атомов или время жизни около положения равновесия τ связано со средним периодом тепловых колебаний τ_0 соотношением [23]

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{W}{k_B T}\right). \quad (24)$$

Здесь τ_0 – период колебаний атомов, приблизительно равный 10^{-13} с; W – энергия активации для перестройки атомов, которая может быть определена из температурной зависимости вязкости.

Время τ следует сопоставить с τ_3 – временем захвата электрона локальным уровнем, которое обычно лежит в пределах от 10^{-9} до 10^{-11} с. При конечном времени жизни локального уровня средняя концентрация электронов на нем уменьшается в отношении $\tau/(\tau_3 + \tau)$, и если $\tau \ll \tau_3$, то локальный уровень не успевает захватывать электрон, что, вероятно, и имеет место в большинстве жидких систем. Иное положение в стеклообразных полупроводниках. Здесь флуктуации в расположении атомов заморожены и $\tau > \tau_3$, то есть флуктуационные уровни играют ту же роль, что и постоянные локальные уровни, являясь ловушками электронов и дырок.

Согласно этой оценке для большинства расплавленных солей τ равно 10^{-11} – 10^{-12} с; такое же значение можно ожидать и для расплавленных полупроводников типа оксидов и сульфидов, в которых при плавлении также наблюдается сохранение ближнего порядка. Отсюда следует, что с ростом температуры возрастает частота перескоков, и флуктуации играют все большую роль в рассеянии электронов, а следовательно, и их энергетическом спектре.

5.4. Возможность определения составляющей электронной проводимости в расплавах ГЦМ. Перспективой применения данного методического подхода к ионным жидкостям может быть экспериментальное определение электронной составляющей проводимости таких неупорядоченных систем, где по рассчитанному виду функции $f(E)$ энергетического спектра электронов рассматриваемой системы можно предположить, что при флуктуациях потенциальной энергии электронов в расплавах 0.7–1.0 эВ они могут быть ответственны за электронную составляющую суммарной проводимости расплавов ГЦМ, так как этот разброс соизмерим с тепловой энергией активации электронов ($2kT$) и приводит к сужению запрещенной зоны за счет сильного размывания ее границ в энергетическом спектре. Составляющая электронной проводимости, которая должна определяться по всем доступным энергетическим состояниям, будет зависеть только от энергетического распределения плотности локализованных электронных состояний.

Заключение

Наличие ближнего порядка приводит к тому, что в плотности состояний щелочно-галогидного расплава можно выделить области, о которых в определенном смысле можно говорить как о разрешенных и запрещенных зонах. Аналогом запрещенной зоны расплава, в которой нет никаких состояний, является несколько деформированная запрещенная зона кристалла ГЦМ. Разрешенные зоны в расплаве заполнены делокализованными состояниями. Естественно, однако, что в функции солевого расплава отсутствует структура, характерная для дальнего кристаллического порядка. Границы разрешенных зон, четко выраженные в кристаллах, в неупорядоченном расплаве оказываются размытыми из-за наличия в квази запрещенной зоне хвостов плотности состояний. Эти хвосты принадлежат флуктуационным уровням, которые обусловлены случайным положением частиц расплава и отсутствием строгой структуры.

Границами между локализованными и делокализованными состояниями служат пороги подвижности E_v и E_c , аналоги краев валентной зоны и зоны проводимости щелочно-галогидного кристалла. Уровень Ферми находится в центре квазизапрещенной зоны. Поэтому перенос заряда возможен только путем теплового заброса носителей в область делокализованных состояний или путем активированных перескоков носителей по слабо перекрывающимся локализованным состояниям (прыжковая проводимость).

Для расплавов зависимость степени флуктуации электронной плотности от поведения ионов обусловлена тем, что ее изменение связано с флуктуациями ионной плотности, которая в кристаллической решетке невозможна из-за жесткой фиксации ионов в узлах кристалла.

Таким образом, установлено, что величина флуктуаций в неупорядоченной системе солевого расплава и возникающая в силу этого мягкая щель подвижности в энергетическом спектре существенно влияют на величину хвоста плотности электронных состояний. При этом результаты проведенного анализа показывают, что:

1) величина флуктуации при высокой степени неупорядоченности структуры ионной жидкости (расплава) начинает возрастать (для однозарядных ионов это происходит при $\Gamma = 0.7 - 0.8$);

2) механизм уменьшения размеров электронной флуктуации в сильно неупорядоченном расплаве обусловлен быстрым снижением времени жизни и низкой концентрацией слабосвязанных флуктуаций в такой системе с ростом неупорядоченности, а образующаяся при этом щель подвижности в энергетическом спектре затрудняет процесс локализации электрона;

3) при умеренной степени неупорядоченности системы ($\Gamma < 1.2$) и зарядовом числе, равном единице ($Z = 1$), дальнейшее возрастание неупорядоченности ($\Gamma > 1.2$) ведет к возрастанию величины флуктуаций, в то время как при кристаллическом расположении ионов неупорядоченность практически отсутствует.

Summary

V.S. Naumov. The Fluctuation of Density Electronic States Tails in the Fuse of Alkaline Halide Metals.

The theoretical analysis of structure ionic melts is carried out. The casual thermal movement of atoms and molecules in ionic melts is responsible for its disordered structure. The arrangement of fluctuations of the charged particles in saline melts correlates with fluctuations of electronic levels of its structural particles. The consideration of ionic melts as continuous medium is the precondition in study of interrelation fluctuation in an arrangement of the charged particles of salt melt with fluctuation of electronic levels of its structural particles. On the basis of electronic absorption spectra fused of alkaline halide metals (AHM) it is shown that change of the form of edge of absorption investigated molten salt on a tail of the absorption coefficient is connected with presence of a flat spectrum of the fluctuating electronic levels stretched in the prohibited zone. It is shown that among fused AHM value of absorption coefficient on tails of spectral curves decreases from LiCl to CsCl and from LiCl to LiI.

Key words: fluctuations of the arrangement, charged particles, disorder melts, fluctuations of electronic states, tail of density, absorption coefficient, interbind with fluctuating electronic levels.

Литература

1. Леви Г.А., Данфорд М.Д. Дифракционные исследования структуры расплавленных солей // Строение расплавленных солей. – М.: Мир, 1966. – С. 301–318.
2. Ionic liquids in synthesis / Eds. P. Wasserscheid, T. Welton. – Willey VCH, 2007. – 380 p.

3. *Мотт Н., Герни Р.* Электронные процессы в ионных кристаллах. – М.: Изд-во иностр. лит., 1950. – 304 с.
4. *Зейтц Ф.* Современная теория твердого тела. – М.-Л.: Изд-во иностр. лит., 1949. – 736 с.
5. *Клочихин А.А., Пермогоров С.А., Резницкий А.Н.* Люминесценция экситонов из флуктуационных хвостов плотности состояний в неупорядоченных твердых растворах // Изв. РАН. Физика твердого тела. – 1997. – Т. 39, Вып. 7. – С. 1170–1182.
6. *Лившиц И.М.* О структуре энергетического спектра и квантовых состояниях неупорядоченных конденсированных систем // Усп. физ. наук. – 1964. – Т. 83, Вып. 4. – С. 617–663.
7. *Кособукин В.А.* Введение в теорию неупорядоченных систем. Локализованные состояния. – СПб.: Изд-во СПбГТУ, 2000. – 63 с.
8. *Наумов В.С.* Электронные переходы и хвост поглощения Урбаха в индивидуальных расплавах галогенидов щелочных металлов // Укр. хим. журн. – 2005. – № 11–12. – С. 59–64.
9. *Ланкин А.В., Норман Г.Э.* Самосогласованное описание свободных и связанных состояний в неидеальной плазме. Флуктуационный подход // Докл. РАН. – 2008. – Т. 418, № 4. – С. 466–472.
10. *Ланкин А.В., Норман Г.Э.* Парные флуктуации в неидеальной плазме и их ограничение у порога ионизации // Теплофиз. высоких температур. – 2008. – Т. 46, № 2. – С. 170–184.
11. *Ланкин А.В.* Столкновительная рекомбинация в неидеальной плазме // ЖЭТФ. – 2008. – Т. 124, Вып. 5(11). – С. 1013–1023.
12. *Matsumiya M., Takagi R.* Temperature dependence of the electric properties of molten ternary chlorides by MD simulation // J. Electroanal Chem. – 2002. – V. 529, No 1. – P. 28–33.
13. *Bessada C., Lacassagne V., Massiot D., Florian P., et al.* Structural and dynamic approaches of molten salts by high temperature spectroscopies // Z. Naturforsch. – 1999. – V. 54A. – P. 162–166.
14. *Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г.* Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 672 с.
15. *Mirlin A.D.* Statistics of energy levels and eigenfunctions in disordered systems // Phys. Reports. – 2000. – V. 326, No 5-6. – P. 259–382.
16. *Лифшиц И.М., Гредескул С.Л., Пастур Л.А.* Флуктуационные уровни в неупорядоченных системах // ФНТ. – 1976. – Т. 2, № 9. С. 1093–1129.
17. *Шкловский Б.И., Эфрос А.А.* Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
18. *Элиот Р., Крамхансл Дэс., Лис П.* Теория и свойства случайно неупорядоченных кристаллов и связанных с ними физических систем. // Теория и свойства неупорядоченных материалов / Под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. – М.: Мир, 1977. – С. 11–248.
19. *Newton R.S.* Scattering Theory of Waves and Particles. – N. Y.: McGraw-Hill, 1996. – 386 p.
20. *Базь А.И., Зельдович Я.Б., Переломов А.М.* Рассеяние, реакции и распад в нерелятивистской квантовой механике. – М.: Наука, 1971. – 276 с.
21. *Наумов В.С.* Электронные переходы вблизи края поглощения в индивидуальных расплавах ГЦМ // Расплавы. – 2003. – № 4. – С. 38–48.

22. *Naumov A., Permogorov S., Reznitsky A., et al.* Exciton absorption in $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ and $\text{ZnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ solid solutions // J. Cristal Growth. – 1990. – V. 101, No 4. – P. 713–717.
23. *Губанов А.И.* Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1963. – 250 с.

Поступила в редакцию
16.04.09

Наумов Валерий Сергеевич – кандидат физико-математических наук, заместитель начальника отдела производства радиофармпрепаратов ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Обнинск.

E-mail: *naumov@karpovpc.ru*